

10/530189
PCT/JP03/13074

10.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 2 2 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 2 2 8 6]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

REC'D 27 NOV 2003

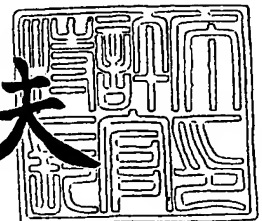
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 4 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 4821013

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/208

【発明の名称】 多結晶シリコン基板

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 石原 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 佐藤 宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 中川 克己

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岩根 正晃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岩崎 由希子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 水谷 匡希

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 浮世 典孝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 吉野 豪人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 西田 彰志

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多結晶シリコン基板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、

前記多結晶シリコンインゴットとして、金属級シリコンにBを $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる量だけ添加して調製された融液を一方向凝固して作製したものをを用いたことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板。

【請求項2】 金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、

前記多結晶シリコンインゴットとして、金属級シリコン中にAlを $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる量だけ添加して調製された融液を一方向凝固して作製したものをを用いたことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低コストで、製造にシリコン資源の制約を受け難い多結晶シリコン基板に関わるものである。

【0002】

【従来の技術】

環境に対する意識の高まりとともに、太陽電池が広く使用される様になってきた。一般用の太陽電池の製造には、主に単結晶または多結晶のシリコン基板が使用されている。太陽電池用の単結晶シリコンも、基本的には半導体用シリコンの製造と同じチョクラルスキー法で引き上げられる。一方多結晶シリコンは、坩堝でシリコンを溶融し凝固させることで製造でき、単結晶に比べ製造のスループットが高いものの、原料にはIC産業等で規格外となったシリコンウェファや引き上げ残りのシリコンを再利用することが多く、供給量に限界がある上、価格もそ

れほど低廉にはできない。

【0003】

そこで珪石から直接還元しただけの安価な未精製シリコン（金属級シリコン）を用いて製造した多結晶シリコンを、シーメンス法等の半導体用のシリコン精製工程によらずに精製することが試みられている。たとえばK. Hanazawa、M. Abe、H. Baba、N. Nakamura、N. Yuge、Y. Sakaguchi、Y. Kato、S. Hiwasa、M. Obashiは、金属級シリコンに多量に含まれるリンやホウ素を、EBガンやプラズマトーチを利用して取り除いて太陽電池用のシリコン原料を得る技術を提案している（12th PVSEC June 11-15 2001 proceeding p265-268、非特許文献1）。しかしこの方法でも、特にBに関しては除去が難しく2段階処理が必要なため、期待された程の低コスト化が実現できていない。

【0004】

またシリコン以外の材料からなるベースの上に、多結晶シリコンを直接成長することも試みられているが、成長は通常1000～1500℃の高温下で行う必要があり、耐熱性やシリコンとの熱膨張率のマッチングの観点から、ベースとして金属やガラスは使用し難いので、グラッシーカーボンやセラミックスの使用が試みられた。しかしこの種のベースに成長した多結晶シリコン膜は結晶粒が小さく表面の平坦性が悪くなる傾向があり、実用化に至っていない。しかもグラッシーカーボンやセラミックスは、太陽電池に使用するには決して安価な材料と言えない。

【0005】

そこで安価な金属級シリコンでベースを作成し、この上に所定の厚さの高純度シリコン層を成長した基板を用いて太陽電池を形成する方法が提案されている。例えばHaruo ITO, Tadashi SAITOH, Noboru NAKAMURA, Sunao MATSUBARA, Terunori WARABISAKO, Takashi TOKUYAMA は、金属級シリコンのベースの上に SiH_2Cl_2 を用いてCVD法でシリコン多結晶を成長し

太陽電池を試作している (J. Crys. Growth 45 (1978) 446-453、非特許文献2)。また能口、佐野、岩多も、特開平5-036611号公報 (特許文献1) の請求項1-3に記載の太陽電池金属級シリコンのベースに半導体級の高純度な多結晶シリコンを成長し太陽電池とする提案をしている。

【0006】

これらの方法によれば、ベースは低純度ながらもシリコンであり、耐熱性や熱膨張率の不一致の問題が生じない。また成長した多結晶シリコン膜は、ベースの結晶性を引き継ぐため、グラッシーカーボンやセラミクスをベースとするより良質の多結晶を成長できる。しかしCVD等気相からシリコンを成長する方法には、1バッチあたりの投入可能枚数に限界があり、また成長中に膜が装置内壁から剥離する等の問題がある。さらに金属級シリコンの如き低純度なシリコンで作ったベースの上に成長を行う場合は、ベースに含まれる金属やBやP等の不純物が一旦気相に遊離した後高純度シリコン層中に再度含まれ易く、使用する原料シリコンガスの純度を高めても、成長したシリコン層が金属で汚染されたり、太陽電池の製造には不適切な程低抵抗化したりする傾向が強かった。

【0007】

T. H. Wang、T. F. Ciszek、C. R. Schwertfeger、H. M. Moutinho、R. Matsonは金属級シリコン上の高純度シリコン層の成長に液相成長法を用いる方法を提案している (Solar Cell Materials and Solcr Cells 41/42 (1996) 19-30、非特許文献3)。また西田も特開平10-098205号公報 (特許文献2) において金属級シリコンで形成したベース上に液相法で高純度シリコン層を成長して太陽電池に使用することを提案しており、ベースの形成法についても様々な新規な方法が開示され、太陽電池の低コスト化への有力な手段となる。

【0008】

液相成長法は、厚いシリコン層が容易に成長でき、使用するシリコン原料のうち無駄に廃棄される割合が少なく、太陽電池の生産に適性が高い。またメルトの

過飽和度を管理すれば、高純度シリコン層に対するベースの不純物の影響は、気相からの成長の場合より少なく、高品位の多結晶シリコン層が比較的得やすく、金属級シリコンをベースとする基板の形成に適合性が高い。しかしそれでも不純物の影響は見られ、特にベースの製造に使用したシリコン原料のバッチにより、製造した太陽電池の特性が大きく変動する問題が残っていた。また高純度シリコン層の成長法の種類を問わず、ベースに含まれる不純物により太陽電池の製造工程が汚染され、製造された太陽電池の特性が影響を受ける傾向も見られる。したがって、安価ではあっても金属級シリコンの如き低純度なシリコンをそのまま生産に用いるのは困難と考えられてきた。また厚いシリコン層を成長するには、多くの時間とシリコン原料が必要となりコストの増大要因となる。比較的薄いシリコン層でも十分に入射光を利用するためには、結晶の表面にテクスチャーと呼ばれる微小な凹凸構造を形成することが望ましいが、一般に行われている様にエッチングでテクスチャーを形成すると折角成長したシリコン層の一部を失うことになり、光吸収の観点からも望ましくない。

【0009】

以上の様に、金属級シリコンの如き低純度のシリコンをベースとする太陽電池用基板の作成、及びこの様な基板を使用した太陽電池の製造には未だ多くの課題が残されていた。

【0010】

【特許文献1】

特開平5-036611号公報（請求項1-3）

【特許文献2】

特開平10-098205号公報

【非特許文献1】

K. Hanazawa, M. Abe, H. Baba, N. Nakamura, N. Yuge, Y. Sakaguchi, Y. Kato, S. Hiwasa, M. Obashi [12th PVSEC June 11-15 2001 proceeding], p. 265-268

【非特許文献2】

Haruo ITO, Tadashi SAITOH, Noboru NAKAMURA, Sunao MATSUBARA, Terunori WARABISAKO, Takashi TOKUYAMA, J. Crys. Growth, 1978年、45、p. 446-453

【非特許文献3】

T. H. Wang, T. F. Ciszek, C. R. Schwertfeger, H. M. Moutinho, R. Matson, Solar Cell Materials and Solcr Cells, 1996年、41/42、p. 19-30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低純度シリコンを主要な原料とし、従来の多結晶シリコン基板よりはるかに低コスト化が可能ながら、太陽電池を作り込んだ場合に従来の多結晶シリコン基板並の変換効率を得ることが可能な太陽電池用の基板の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明はこの様な現状に鑑みなされたものであって、金属級シリコンに代表される低純度シリコンを用いて作成したインゴットをスライスして形成したベースの上に高純度の多結晶シリコン層を成長してなる新規の太陽電池用シリコン基板に関するものである。

【0013】

〔解決手段1〕

金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、

前記多結晶シリコンインゴットとして、金属級シリコンにBを $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる量だけ添加して調製された融液を一方向凝固して作製したものをを用いたことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0014】

〔解決手段2〕

金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、

前記多結晶シリコンインゴットとして、金属級シリコン中にAlを $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる量だけ添加して調製された融液を一方向凝固して作製したものをを用いたことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0015】

〔解決手段3〕

ベースの抵抗率が $4 \text{ m}\Omega$ から $300 \text{ m}\Omega$ の間にあることを特徴とする解決手段1又は2に記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0016】

〔解決手段4〕

ベースは前記1方向凝固した多結晶シリコンの成長方向と平行にスライスされたものであることを特徴とする解決手段1又は2に記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0017】

〔解決手段5〕

ベースは、金属級シリコンを出発原料として、一方向性凝固により、Feを偏析させ、Fe濃度が100重量ppm以下のインゴット部分から切り出しものであることを特徴とする解決手段1又は2に記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0018】

〔解決手段6〕

ベースは、30重量ppm以上のPを含んでいることを特徴とする解決手段1から5のいずれかに記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0019】

〔解決手段7〕

高純度多結晶シリコン層のP濃度は、1原子ppm以下であること特徴とする
解決手段1から6のいずれかに記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0020】

〔解決手段8〕

高純度多結晶シリコン層のFe濃度は、1原子ppm以下であること特徴とする
解決手段1から6のいずれかに記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0021】

〔解決手段9〕

高純度多結晶シリコン層のB濃度は、1原子ppm以下であること特徴とする
解決手段1から6のいずれかに記載の太陽電池用多結晶シリコン基板。

【0022】

【発明の実施の形態】

(原料となるシリコン)

最も安価で供給が豊富なシリコン原料は、珪石を直接還元して得られる金属級シリコンである。日本では生産されておらず、ノルウェー、ブラジル、中国などから輸入されている。一般に純度は97%以上と公称されるが、実際に含まれる不純物の種類や濃度は原料の珪石により異なる。典型的な例を表1に示す。

【0023】

【表1】

不純物	濃度
Fe	1000ppmw
Al	800ppmw
Cu	15ppmw
Cr	10ppmw
B	10ppmw
P	50ppmw

【0024】

主な不純物として、まずFe、Cr、Cu等の重金属が挙げられる。これらの不純物はシリコン中に深い準位を作って再結合中心となるため、太陽電池特性を著しく損なう。しかも重金属は拡散し易いので、ベースの材料に重金属が高濃度に含まれていると、高純度シリコン層の成長工程や太陽電池の製造工程において

汚染が広範囲に広がり易い。さらに金属不純物は凝集して微細な粒子を形成し、太陽電池がシャントする原因にもなる。

【0025】

またB、A1やPの様にドーパントとなる不純物も高濃度に含まれている。これらドーパントの濃度およびP型ドーパント、N型ドーパントの相対的な量により、インゴットの抵抗率、導電型がきまる。p型になる場合も、n型になる場合もある。

【0026】

また、A1、BやP以外の不純物の濃度が低い半導体級や太陽電池級のシリコン原料であっても、抵抗率が所定の範囲より低くなった（後述する様に概ね $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）場合は、そのまま太陽電池を作り込んでも、得られた太陽電池は効率が低く実用にならない。このような原料は、A1、B、P等のドーパント不純物を実用レベル以上に含んでおり、デバイス作製用に用いることができないため、通常の高純度シリコンよりかなり安価に入手できるので「低純度シリコン」として本発明の原料として有効に利用できる。

【0027】

（太陽用基板製造工程の説明）

（インゴットの形成とスライス）

多結晶シリコンのベースは、坩堝に充填した原料シリコンを溶解・凝固して得た多結晶シリコンのインゴットを所定厚さにワイヤソーでスライスして形成する。本発明の実施に好適なインゴット凝固装置を図4に示す。坩堝201内で溶解した原料シリコンの凝固は、凝固した部分205と溶融している部分206との界面が平面を保ちつつ坩堝の底面から表面に向かって（方向207に沿って）徐々に進行するのが望ましい。そのためには、坩堝201の側面に設けられた3段の円筒形ヒーター202の温度を、坩堝202の上部から下部において温度勾配を設けた中を坩堝201の支持体204を下方にゆっくり移動させることで、冷却を進めれば良い。ヒーター203は、上下の温度勾配を形成するのに用いられる、結晶粒が坩堝201の底面から表面に向かって伸びて成長していく。このような凝固法を一方向凝固と呼び、偏析効果により固化した部分205から融液20

6に重金属不純物が押し出され、結果として凝固した多結晶の不純物濃度は低下し、最後に残った融液に不純物が凝縮される。一方向凝固を適切に行えば多結晶中の重金属不純物の濃度を原料シリコンの $1/100$ 以下に下げることができるが、これでも入射光により生成されたキャリアの再結合が増え特性を落すので、太陽電池の製造には使用できない。またBやPは偏析効果が極めて弱く一方向凝固では濃度が下げられない。前記のHaruo ITO等の方法は、一方向凝固で除去できないBやPをできるだけ簡易に取り除くことを目的としたものであるが、一方向凝固に比べると工程を2段階多く通す必要があり、かなりのコスト増加要因になる。

【0028】

本発明では、重金属については一方向凝固で可能な範囲で除去するが、それ以上の精製は行わないので、形成された多結晶シリコンをそのまま太陽電池としても十分な特性は期待できない。また一般に金属級シリコンは、B、Alとともに、Pを多量に含んでいる。その濃度は産地やグレードにより異なるが、一般に少なくとも30重量ppm以上である。さらにPは前述したとおり凝固に伴う偏析効果が弱く、凝固したインゴットの中にも高濃度で含まれる。この様な金属級シリコンを用いて、導電型がP型で、抵抗率が所定値(300m Ω 以下)のインゴット形成するには、原料たる金属級シリコンの産地やグレードに応じて、Pの影響をカウンタードープするだけの量を加味して、所要量のBあるいはAlを加えれば良い。ただし加える量には上限があり、Siの結晶性を悪化させない、とくに結晶粒の大きさが極端に低下しない範囲にとどめなければならない。このような範囲はBにおいては、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる量、望ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる量である。またBは前述したとおり凝固に伴う偏析効果が弱いため、シリコンの融液中に含まれる濃度が、ほぼ凝固したインゴットの中の濃度となる。一方Alにおいてはシリコンの融液中の濃度が、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる量、望ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となる量である。BよりAlの添加量が多いのは、AlがBに比べ、偏析効果が強く一方向性凝固で分離されやすいので、実際にインゴットに含まれる濃度が融液中の濃度より下がるためである。この様な

インゴットから形成したベースは、後述する様に、この上に成長される多結晶シリコン層との間に接合を生じ、太陽電池特性、特に開放電圧の向上に寄与する。しかもこの方法を実施しても、精製とは異なり製造コストの増加は少ない。

【0029】

形成したインゴットは、内周刃方式の切断機またはワイヤソーで厚さ200～350 μ mの厚さの平板にスライスする。太陽電池用に使用するには、生産性の高いワイヤソーの使用が好適である。本発明の方法によるインゴットは一方向凝固法により形成されるため、結晶粒が成長方向に特に長く延びている。太陽電池用の多結晶シリコンインゴットから基板を形成する場合、結晶の成長方向207を垂直に横切る様にスライスすることが多い。しかし本発明の様にベースとして利用する場合には、成長方向207と平行になる様スライスする方が、結晶粒1個あたりの面積が増大し、粒界の悪影響が減少するので、良好な太陽電池特性が得易い。スライスしたままのベース表面にはワイヤソーの引き目が残りと、汚れも付着しているのでエッチングを行う。太陽電池用の基板の表面は、アルカリ性のエッチング液で表面を荒らしテクスチャー構造を形成するが多いが、ベースの場合、その上に成長したシリコン層の表面形状は元のベースの表面とは異なる場合が多く意味がない上、異常な成長の原因ともなる。むしろベースの表面は、溶剤洗浄後、例えば、硝酸：酢酸：フッ酸＝300：68：32の混合液で数分プレーナエッチングし平滑にしておく方が良い。

【0030】

(液相成長)

シリコンの液相成長においては、錫、インジウム、ガリウム、アルミ、銅等の低融点の金属を溶解し、その中にシリコンを溶かし込んでメルトとする。この中でも、インジウムは融点が適度に低く取り扱い易い上、シリコンへ固溶し難く良質なシリコンを成長するのに好適である。また銅はシリコンの溶解度が高く、高速でシリコンを成長するのに好適である。図5、図6は本発明の実施に好適な液相成長装置の断面図である。まず坩堝301を取り囲む円筒状のヒーター304にて坩堝を加熱しメルトの種類により600℃程度から1200℃程度の温度でシリコンを飽和するまで溶かし込みメルト302を形成する。溶かし込むシリコ

ン原料として不純物の多い金属級シリコンは不適當であるが、半導体級（純度 1 0 N ~ 1 1 N 程度）シリコンの必要はなく、太陽電池級（純度 6 N ~ 7 N 程度）シリコンで良い。続いて多結晶シリコンのベース 3 0 5 をメルト中に浸漬する。図 5、図 6 においてベースは 3 枚としているが、坩堝の大きさに応じて何十枚、何百枚ものベースに成長を行うこともできる。なお液相成長を始める前に、通常メルト 3 0 2 の温度を一旦シリコンの飽和温度より高めて未飽和としてからベース 3 0 5 を浸漬し、ベースの一部をメルトに溶かし込んで表面を馴染ませるが、金属級シリコンのベースを使用する場合は、ベース中の不純物がメルトに溶け出すので好ましくない。ベース表面を適切にエッチング処理し、ベースや坩堝を収容する容器の内部に水素等の還元性ガスの流れを形成しておけば、メルトの温度をシリコンの飽和温度より数℃～十数℃程度下げてからベースを浸漬してもベースの表面はメルトに馴染み、不純物がメルトに溶け込む心配もない。

【 0 0 3 1 】

ベース 3 0 5 をメルト 3 0 2 に浸漬した後、メルトを冷却する。メルトが冷却されると、溶けきれなくなったシリコンはベース 3 0 5 上に析出する。ベースが多結晶シリコンなので、析出するシリコン層はベースに倣い多結晶になる。冷却は一定の速度で徐々に行うことが多い。この様な方法を徐冷法と呼ぶ。液相成長法にはこの他にも、シリコン等の溶質の固体とベースを共にメルトに浸漬し、溶質を相対的に高温に、ベースを相対的に低温に維持し、溶質の固体の表面から溶質を溶出／拡散させ溶質をベース上に成長させる、温度差法と呼ばれる手法がある。温度差法は、各部の温度を終始一定に保つことができるので、成長した膜の膜厚方向の一様性が特に求められる化合物半導体の成長では好んで用いられるが、シリコンの成長にも好適に適用される。多結晶シリコン層の導電型や抵抗率はメルトの影響を受ける。インジウム、ガリウム、アルミニウムなどはそれ自体が p 型のドーパントであり、この様な金属をメルトに使用するとドーパントがシリコンに固溶して p 型になることが多い。この中でインジウムはシリコンへの固溶が少なく導電性が制御し易い。また錫はシリコンへの固溶が若干認められるが、I V 族元素のため電気的には不活性で導電性が制御し易い。これらのメルトを使用した場合、B、アルミ、ガリウム、P、アンチモン等のドーパントをシリコン

とともにメルトに溶かして液相成長を行うことにより、p型・n型とも自在に制御できる。

【0032】

太陽電池の活性層として使用する場合、多結晶シリコン層の抵抗率は $0.1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度が好適である。これより抵抗率が高いとエミッター層との n^+ / p 接合（または p^+ / n 接合）が十分に形成されず、特に開放電圧が低下する。逆にこれより抵抗率が低いと空乏層が十分広がらず、さらにはキャリアの再結合が増加して特に短絡電流が低下する。それに対してベースは同じ導電型でより低抵抗であることが望ましい。こうすると多結晶シリコン層とベースの間に p / p^+ 接合（または n / n^+ 接合）が形成されバックサーフェスフィールド（BSF）効果を発揮し、長波長光の吸収が強まって短絡電流が増大し、また開放電圧も向上する。通常はベースを p^+ （ $0.005 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度）、多結晶シリコン層を p （ $0.1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度）として使用することが多いが、ベースを n^+ （ $0.005 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度）、多結晶シリコン層を n （ $0.1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度）としても同等の効果が得られる。

【0033】

また太陽電池の活性層とする場合、多結晶シリコン層は厚いほど入射光の吸収が増加するので少なくとも厚さが $100 \mu\text{m}$ 程度あることが望ましいが、成長に長時間を要し原料シリコンの使用量も増加してコストアップ要因となる。そこで、結晶シリコン太陽電池で一般的に採用されている様に、アルカリ溶液等によるエッチングで表面にテクスチャー構造を形成し、入射光の光路長を延ばし吸収を強める方法の採用が考えられる。しかしこの方法は、せっかく成長した多結晶シリコン層を失うのであまり好ましくない。

【0034】

結晶シリコンからなるベースの上に液相成長する場合、成長した結晶シリコンの表面に、特定の面方位、特に（111）面を持つ平面（ファセット面）が優先的に現れ易い。これは液相成長が熱平衡に近い状態で起こるためと考えられている。ベース101の表面の面方位が（111）以外の場合の様子を図1、図2に示す。ファセット面103がベース101の表面に対して傾斜を持つため、多結

晶シリコン層 102 の表面にはピッチ数 μm ~ 数十 μm の微細な凹凸が形成される。さらに多結晶シリコンのベースでは、結晶粒内ではファセット面 103 の方位が揃うが、異なる結晶粒では方位がことなり、全体としてはランダムになる。厚さ 20 ~ 50 μm 程度の多結晶シリコン層 102 でも、ファセット面 103 により形成された微細な凹凸の作用により、厚さ 100 μm の平坦な多結晶シリコン層と同等の光吸収が得られる。この方法は、エッチングによる方法に比べ、成長したシリコンがすべて利用できる上、エッチング工程も不要なのでコスト的に有利である。

【0035】

本発明では、ベースには高濃度のドーパント元素が含まれる。また特に金属級シリコンを原料とした場合には、除去しきれなかった重金属不純物が含まれる。この様なベースを使用した場合、太陽電池製造工程において露出したベースの表面からドーパント元素や重金属不純物が処理装置内に拡散して、出来上がった太陽電池の特性に悪影響を与える恐れがある。中でも高温を使用する表面のエミッター層（多結晶シリコン層が p 型の場合 n+型層）の形成のための熱拡散工程においては影響が現れ易い。そこで不純物拡散防止の観点からは、液相成長を行う際にベースの全面を高純度の多結晶シリコン層で覆うことが望ましい。一方比較的高抵抗の多結晶シリコン層でベースの裏面を覆うと、裏面の電気的コンタクトが取り難くなる。そこで図 1、図 2 に示した様に、ベース 101 の裏面の所定領域についてはベース面が露出する様に液相成長を行い、一方ベースの表面や端面 105 については高純度の多結晶シリコン層 102 で完全に覆うと良い。図 1 は裏面の全面に露出部 104 が形成された場合、図 2 は裏面の所定部のみに露出部 104 が形成された場合である。こうして作製された基板を太陽電池製造工程に通すにあたっては、露出部 104 にカバーをあてる、または 2 枚の基板を背中合わせに重ねる等の方法をとれば、不純物の拡散を抑えることができる。また露出部 104 は抵抗が低いので、容易にベースに電気的コンタクトを取ることができる。

【0036】

図 5、図 6 の装置には、液相成長に際してベースの裏面のみに露出部 104 を

形成するための仕組みが盛り込まれている。図5の装置では、ベース305はサポート板306と、落下防止爪307の間で支持されている。なおこの断面図では、落下防止爪307は2箇所のみ図示されているが、実際には少なくとも3箇所設けられベース305を安定して支持する構造になっている。ここでベース305がメルト302内に漬かっている時は、図5や図6に示す様に、メルト302より比重が小さいベース305は、浮力によりサポート板306と密着しかつサポート板306はベース305よりやや大きく作られているので、ベースの表面と端面には成長が起こるが、裏面には全く成長が起こらない。また図6の装置では、サポート板306はベース305よりやや小さく作られているので、ベースの表面と端面に加え、裏面の周辺にも成長が起こる。しかしサポート板307と密着していた部分には、成長が起こらず図2に示すような露出部が形成される。

【0037】

(太陽電池製造工程の説明)

図3に本発明の基板上に製造された太陽電池の一例の断面構造を示す。

【0038】

(エミッター層の形成)

エミッター層106の形成法としては、液相成長した多結晶シリコン層102の表面に、さらにこの多結晶シリコン層とは逆の導電型に高濃度にドーピングした薄いシリコン層を成長する方法や、多結晶シリコン層の表面にドーパントの熱拡散やイオン打ち込みを行い最表面の数千オングストロームの導電型を変える方法がある。n型の拡散源としては、Pを含む塗布液をコートしたり、 POCl_3 を含む不活性ガスを流しつつ酸化して多結晶シリコンの表面に形成した P_2O_5 の層を利用することができる。p型の拡散源としては BBr_3 を含む不活性ガスを流しつつ酸化して多結晶シリコンの表面に形成した B_2O_3 の層を利用することができる。エミッター層の接合の深さは1000～5000オングストローム程度、表面シート抵抗としては10～100 Ω/\square 程度が目安となる。熱拡散によりこのようなエミッター層を得るためには、700～900℃程度で数分～数十分の温度の処理が必要となるが、前述したとおり、ベースに含まれるBやP、重金属等の

不純物が拡散する恐れがある。固相中ではBやPは固相での拡散長が短い上、多少の拡散があってもBSF効果を高めるのに寄与し悪影響はなく、また重金属も一方向凝固により濃度がかなり下がっており、いずれも殆ど問題にならない。しかしエミッター層の形成にCVD炉を使用したり、拡散炉でドーパントを熱拡散して形成する工程では、気相中から不純物が拡散する恐れがある。これに対し本発明で提案する、少なくとも表面と端面を高純度の多結晶シリコン層で覆ったベースを使用する場合は、ベースを2枚背中合わせにしてCVD炉や拡散炉に投入すれば、気相中での不純物の拡散の恐れを最小限にできる。

【0039】

(反射防止層とグリッド電極の形成)

シリコンは屈折率が3.4程度と高く空気に対して反射率が高いので、表面に適切な反射防止層107を形成する必要がある。反射防止層としては、屈折率が1.8～2.3程度で透明度の高い窒化シリコン、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等からなる厚さ600～900オングストローム程度の透明膜が使用される。反射防止層107の堆積法としては、スパッタ法、熱CVD法、プラズマCVD法等が一般に使われるが、酸化チタンの場合は、塗布液を塗布、焼成して形成することもできる。反射防止膜は単に光学的機能の他に表面におけるキャリアの再結合を防止する機能を持つ場合がある。この観点からは、窒化シリコンが特に優れており大きな光電流を得易いので広く用いられるようになってきている。

【0040】

エミッター層の表面には、光電流を取り出すためグリッド電極108が形成される。グリッド電極108は入射光に対して影になるので、なるべく幅は狭く本数は少ないことが望ましいが、一方電流が集中して流れるので抵抗は低い方がよい。またグリッド電極108はエミッター層106と良好な電氣的接触を形成する必要がある。この観点から一般にはガラスフリットを含む銀ペーストのパターンを印刷し焼成して形成する場合が多い。前記の反射防止膜は一般に高抵抗なので、グリッド電極108はエミッター層106に直接接触する必要がある。しかしグリッド電極の上から反射防止層を形成すると、グリッド電極の抵抗を下げるために印刷されたグリッド電極に施すハンダコート109に支障を来たすので、

通常は形成された反射防止層のグリッド電極を形成すべき領域を予めエッチングしてエミッター層を露出させてから、グリッド電極を形成する方法がとられる。あるいは反射防止層 1 0 7 の上からグリッド電極 1 0 8 のパターンを印刷し、焼成によって反射防止層を突き抜けさせてエミッター層 1 0 6 とコンタクトさせる方法（ファイアスルー法）もある。この方法は反射防止層のエッチングとグリッド電極パターンの位置合せが必要無く、生産性が高いので普及し始めている。

【 0 0 4 1 】

（裏面電極の形成とエミッター層のアイソレーション）

一般の結晶シリコン太陽電池では、裏面に電氣的なコンタクトを取るため、特に多結晶シリコン層が p 型の場合には、アルミペーストを印刷し焼成して裏面電極 1 1 0 を形成することが多い。アルミペーストは比較的安価で、アルミが基板中に拡散しバックサーフェスフィールド（BSF）層 1 1 1 を形成し、裏面近傍で発生したキャリアの利用効率を改善し長波長の入射光の感度を高める効果があるため広く採用されている。アルミペーストは、焼成すると収縮して基板を撓ませることが多く、特に裏面全面に電極を形成すると撓みが顕著になる。その点、本発明ではベースが低抵抗なので、裏面電極 1 1 0 を必ずしも図 3 の様に全面に形成する必要はなく、分割されたパターンで良く、この場合にはアルミペーストを使用しても撓みが少ないので使い易い。

【 0 0 4 2 】

前述のとおり多結晶シリコン層の表面にはエミッター層 1 0 6 が形成されているが、エミッター層と裏面電極 1 1 0 やベースの表面が接触すると、光電流がリークし太陽電池特性を著しく損なう。本発明においては、少なくともベースの表面と端面 1 0 5 は多結晶シリコン層で実質的に覆われているため、この様なリークの恐れは少ない。またエミッター層形成の為の C V D プロセスや熱拡散プロセスにおいて、基板の裏面同士を背中合わせにして処理すれば、特にエミッター層が裏面に回りこみ難くリークの恐れはさらに少なくなる。しかしエミッター層 1 0 6 と裏面電極 1 1 0 やベース 1 0 1 の間のリークを特に抑えたい場合は、エミッター層形成の際にドーパントの拡散源を、基板周辺部を避けたパターンで印刷し形成するか、基板周辺部のエミッター層をエッチングし除去する、あるいは周

辺部表面にスクライブを入れる、等の方法でアイソレーションすると良い。基板周辺部のエミッター層にエッチングやスクライブを施す際には、所定領域のエミッター層を実質的に除去することが望ましいが、逆にベースの表面が露出するまで除去すると、却ってリークし易くなるので、除去する深さを制御する必要がある。また、窒化シリコンの様に実質的に絶縁性の反射防止膜を使用する場合は、アイソレーションは反射防止膜形成前に行うと、さらにリーク防止の効果が高まる。

【0043】

【実施例】

(実施例1)

ブラジル産のケミカルグレード金属級シリコンの1-25mmの塊を原料としてインゴットを作製した。塊1800gを酸洗浄した後、図4の装置に投入した。坩堝201はカーボン製で、内面に離型材として、SiNが塗付してある。内面の大きさは $\phi 80 \times$ 深さ150mmである。装置内を10Paに排気し、その後Arを流して一気圧にした。三段になった円筒状の側面ヒーター202、上部ヒーター203を制御し、坩堝を1600℃に加熱し、10時間かけて坩堝内の全てのシリコンを熔融し脱ガスした後、側面ヒーター202の出力を制御して上から下に50℃の温度勾配を形成した。この状態で坩堝を保持している台204を極めてゆっくり引き下げて坩堝201の底面よりシリコンを凝固させた。10時間かけて凝固を完了しさらに両ヒーターの出力を徐々に落して10時間冷却した。凝固したインゴットには上下方向に粒界が伸びていた。205は凝固したSi部分で、206は熔融しているSi部分である。この固液界面が水平に保った状態で、結晶が207の方向に成長するように温度制御をおこなった。このインゴットからバンドソーでウェハー状にをスライスし、表面をエッチングして抵抗率を測定したところ、n型で抵抗率は $10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。そこで、表2に示す量の B_2O_3 を金属級シリコン原料に添加した他は同様の条件で再度インゴットを凝固した。少量の B_2O_3 は水に溶かして希釈し、所定量が添加されるように調整した。抵抗率、導電型、および目視で測定した結晶粒の平均値を表2に示す。また各試料ともICP法で不純物の分析を行ったところ、インゴットの表面から

2. 5 c mまでの部分を除いて、鉄やクロムの濃度は1 p p m以下になっていた。
。Bを添加した試料の導電型はいずれもp型になった。

【0 0 4 4】

【表 2】

B ₂ O ₃ 添加量 (mg)	B(cm ⁻³)	抵抗率(Ωcm)	結晶粒の大きさ平均(mm)	太陽電池効率
0		(n型)0.01	7	×
20	4.52×10 ¹⁷	1	7	×
100	2.26×10 ¹⁸	0.2	7	○
200	4.52×10 ¹⁸	0.05	7	○
900	2.04×10 ¹⁹	0.015	7	○
1800	4.07×10 ¹⁹	0.004	7	○
2200	4.98×10 ¹⁹	0.004	5	△
3000	6.79×10 ¹⁹	0.004	2	×

【0 0 4 5】

こうして得られたウエハー上の金属級シリコンをベースとして以下用いた。ベースの表面に、硝酸：酢酸：フッ酸＝3 0 0：6 8：3 2の混合液で2分間プレーナエッチングしてベースに残るワイヤソーの引き目を除去し光沢面を得た。

【0 0 4 6】

液相成長装置で多結晶シリコン層を成長した。坩堝3 0 1にインジウムを投入し、9 5 0℃に加熱しこの温度を保持して溶解した。次いでベースの代わりに厚さ3 m mのp型の太陽電池級多結晶シリコン板をセットし、溶解したインジウムに漬け込み、シリコンをインジウムに溶し、飽和させてメルト3 0 2を調整した。一旦この多結晶シリコン板を引き上げ、代わりに予め用意してあるベースを取り付けた。坩堝周辺の雰囲気の水素に置換した後、メルト3 0 2を毎分1℃の割合で冷却し始めた。メルトの温度が9 4 5℃となったところで、ベースをメルトに漬け込み1時間成長を継続した後メルトから引き上げた。引き上げ後、若干のインジウムの付着が見られたので、全体を塩酸に1時間付け、インジウムを除去した。その後ベース3 0 2を取り外したところ、ベース1 0 1上に約3 0 μ mの多結晶シリコン層1 0 2が成長していた。これ以降基板や太陽電池の構成については、図1を用いて説明する。その表面を金属顕微鏡で観察すると、ピッチ5～1 0 μ mの微細な凹凸が観察された。さらに断面を切り出して観察すると、この

凹凸は結晶粒毎に一定の方向を向いたテラスから構成されており、結晶成長に伴うファセット面103であると判断された。またn型のベースの上に成長した多結晶シリコン層の抵抗率を4探針測定で測定したところ、抵抗率は $0.8 \sim 1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。ここでn型のベースを用いたのは、p型の多結晶シリコン層102との間に空乏層を形成し、多結晶シリコン層をベースから電氣的に切り離して抵抗率を精度良く測定するためである。また多結晶シリコン層はベースの表面ばかりでなく、図1のとおり端面106をも完全に覆っていたが、裏面には成長が見られなかった。こうして太陽電池用多結晶シリコン基板が完成した。

【0047】

引き続きこの多結晶シリコン基板を使用し、太陽電池を試作した。まずエミッター層106を形成するため、Pを含む塗布液をスピナーで塗布した。塗布液を乾燥させた後、基板の熱処理炉に投入し、窒素雰囲気中にて 900°C でPを熱拡散した後、塗布液の膜をエッチング除去した。エミッター層は概ね基板の表面のみに形成されていたが、一部に端面まで伸びている物が見られたので、念のため端面を研磨し裏面とアイソレーションした。

【0048】

次に反射防止膜107として窒化シリコン膜を形成するため、基板をロードロック式プラズマCVD装置に投入した。基板は温度 300°C のサセプターに敷き詰めた。シランガス、アンモニアガス、窒素ガスを混合して流しつつ基板と対向するカソードにRF電圧を印加し、5分間放電を継続して窒化シリコン膜を表面に堆積した。堆積された窒化シリコン膜107は端面106をも覆うように堆積されていた。積分球付きの分光反射率計で表面の反射スペクトルを測定したところ、波長 580 nm に極小をもち波長 $450 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲では反射率が10%以下であった。同じ条件で表面が研磨されたシリコンウェファに窒化シリコン膜を堆積した場合には、極小が 650 nm で反射率が10%以下の範囲が $550 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ であり、ファセット面からなる微小な凹凸の反射防止効果が明瞭に認められた。

【0049】

次いでスクリーン印刷機を用いて、まず裏面電極110としてアルミペースト

を印刷し乾燥した後、表面にグリッド電極108として銀ペーストのパターンを印刷し乾燥した。これを赤外線ベルト焼成炉に投入した。焼成炉には450℃のゾーンと800℃のゾーンを設け、基板を2枚ずつ並べて、大量のエアを流しつつ、分速100mmでベルトを駆動して各ゾーンに通しペーストを焼成した。銀粒子が反射防止膜107を突き抜けてエミッター層106に到達し、エミッター層と良好な電気的コンタクトがとれた。一方アルミペーストはアルミが溶けてベースの裏面と良好な電気的コンタクトがとれた。

【0050】

最後にハンダコート層109を形成するため、基板を2枚ずつカセットに収容し、まずフラックス槽に漬けて熱風乾燥後、所定時間ハンダフロー槽に漬け、カセットを引き上げ、さらに温水洗浄後乾燥した。ハンダは銀ペーストのグリッドの上のみにコートされていた。

【0051】

このように作製した各太陽電池の特性を表2に合わせて示している。表2で×は変換効率が3%未満、△は5%から7%、○は8%以上のものである。

【0052】

(実施例2)

実施例1の B_2O_3 を200mg添加したインゴットの上部より、各5, 10, 15, 20, 25, 30mmのところより切り出したウエハーをベースとしてもちい、実施例1に記載の手順で太陽電池を作製した。得られた太陽電池の特性を表3に示す。表3の×、△、○の基準は表2と同じである。またベースのみをICP法でFeの定量分析をした。その結果をあわせて示す。

【0053】

【表3】

場所	Fe(重量 ppm)	太陽電池特性
5mm	1000	×
10mm	200	×
15mm	100	△
20mm	20	○
25mm	1	○
30mm	0.1	○

【 0 0 5 4 】

(実施例 3)

実施例 1 と同様な手順で、 B_2O_3 の代わりに Al を金属級シリコンに混入させてインゴットを作製した。混入量、抵抗率、目視で見た結晶粒の大きさおよび太陽電池特性は表 4 のとおりである。Al を添加した試料の導電型はいずれも p 型になった。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

Al 添加量 (mg)	Al(cm^{-3})	抵抗率(Ωcm)	結晶粒の大きさ 平均(mm)	太陽電池効率
0		(n 型)0.01	7	×
10	7.2×10^{17}	1.5	7	×
150	1.08×10^{19}	0.25	7	○
300	2.16×10^{19}	0.06	7	○
3000	2.16×10^{20}	0.03	7	○
7000	5.04×10^{20}	0.008	7	○
15000	1.08×10^{21}	0.004	5	△
20000	1.44×10^{21}	0.004	2	×

【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

実施例 1 において、 B_2O_3 を 4, 40, 200, 1500, 2200 mg 添加して作製したベース上に作製した太陽電池の太陽電池用多結晶膜中の Fe, Al, P, B 濃度を SIMS により測定したところいずれの試料も SIMS の検出レベル以下で 1 ppm 以下であった。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、金属級シリコン中に B を $2 \times 10^{18} cm^{-3}$ から $5 \times 10^{19} cm^{-3}$ 量あるいは Al を $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ から $1 \times 10^{21} cm^{-3}$ 量添加した後、溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットを作製したことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板をもちいることにより、従来の

1/10 以下の高純度シリコン原料の使用量で、従来と同等の太陽電池用の多結晶シリコン基板が得られる。そのため従来の多結晶シリコン基板を使用する場合より太陽電池の低価格化が図れる上、生産量の制約も受け難い。しかも本発明の基板は形状が従来の多結晶シリコン基板と同等で、コストには影響の無い若干の工夫をすると、従来の太陽電池の製造ラインにそのまま流せるので、太陽電池の製造ラインに対する新たな投資も不要となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による多結晶シリコン基板の断面を示す図。

【図2】

本発明による別の多結晶シリコン基板の断面を示す図。

【図3】

本発明の方法により製造された多結晶シリコン太陽電池の断面を示す図。

【図4】

本発明の実施に好適な多結晶シリコンインゴットの製造装置の構成を示す図。

【図5】

本発明の実施に好適な液相成長装置の構成を示す図。

【図6】

本発明の実施に好適な別の液相成長装置の構成を示す図。

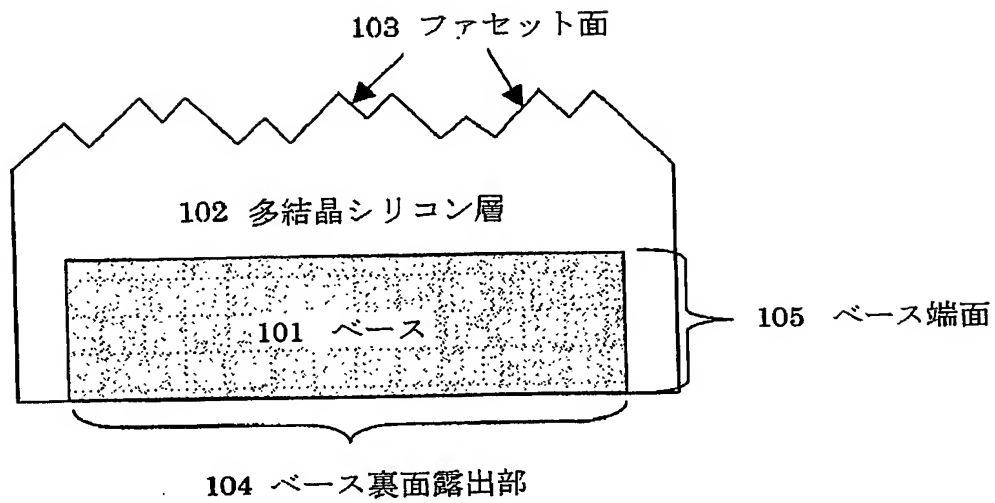
【符号の説明】

- 101 ベース
- 102 多結晶シリコン層
- 103 ファセット面
- 104 ベース裏面露出部
- 105 ベース端面
- 106 エミッター層
- 107 反射防止層
- 108 グリッド電極
- 109 ハンダコート層

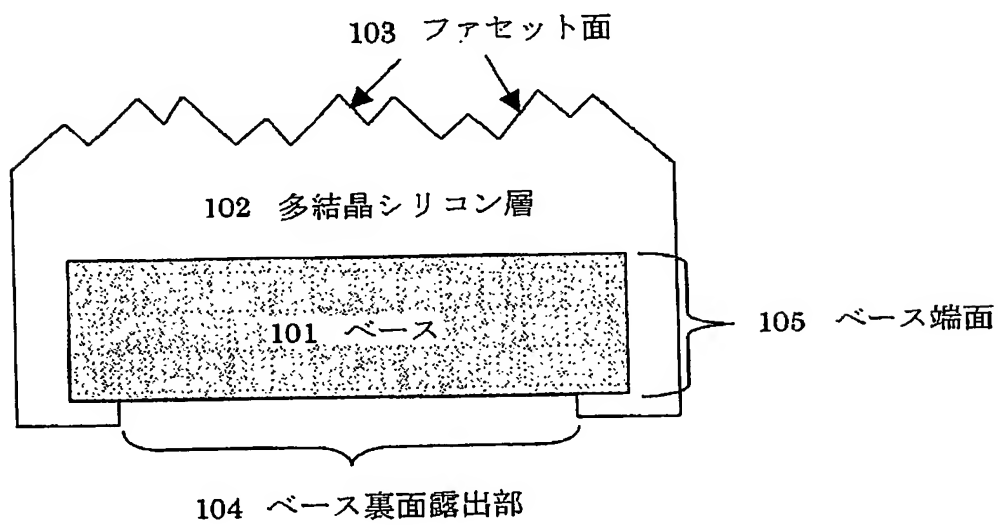
- 1 1 0 裏面電極
- 2 0 1 坩堝
- 2 0 2 側面ヒーター
- 2 0 3 上部ヒーター
- 2 0 4 坩堝支持体
- 2 0 5 凝固シリコン
- 2 0 6 溶融シリコン
- 2 0 7 成長の方向
- 3 0 1 坩堝
- 3 0 2 メルト
- 3 0 3 シャフト
- 3 0 4 ヒーター
- 3 0 5 ベース
- 3 0 6 サポート板
- 3 0 7 落下防止爪
- 3 0 8 周辺部カバー

【書類名】 図面

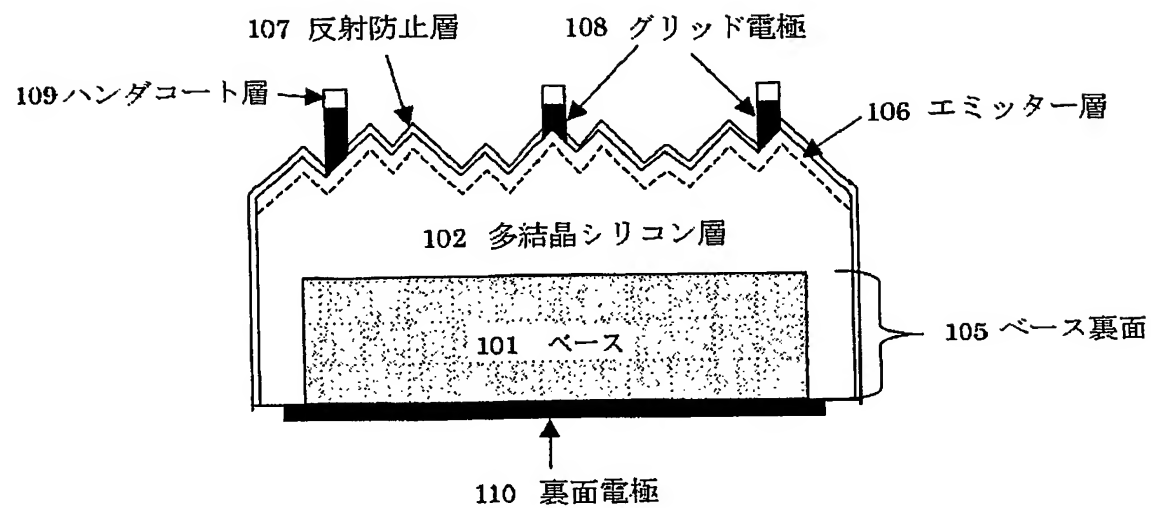
【図1】



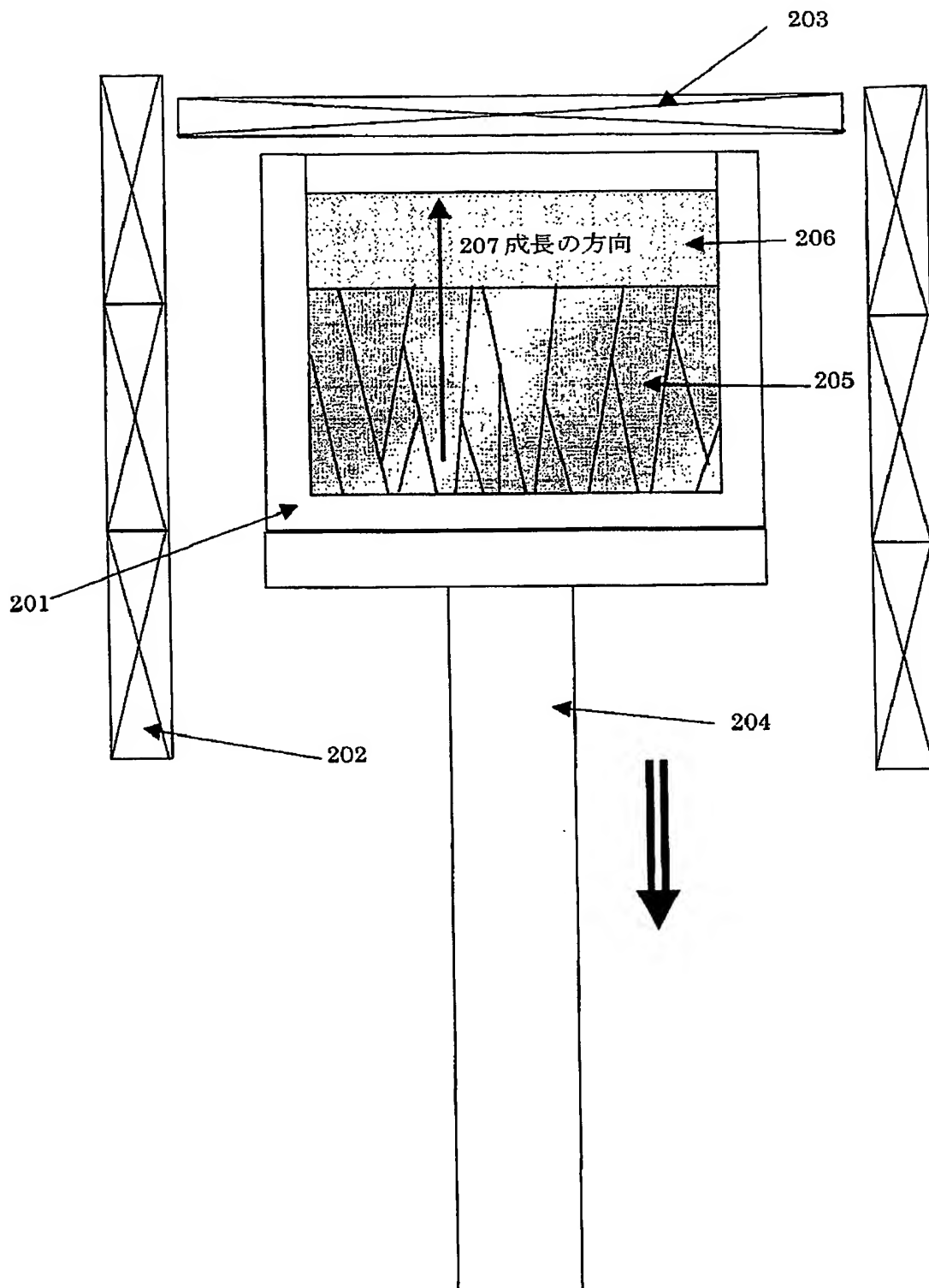
【図2】



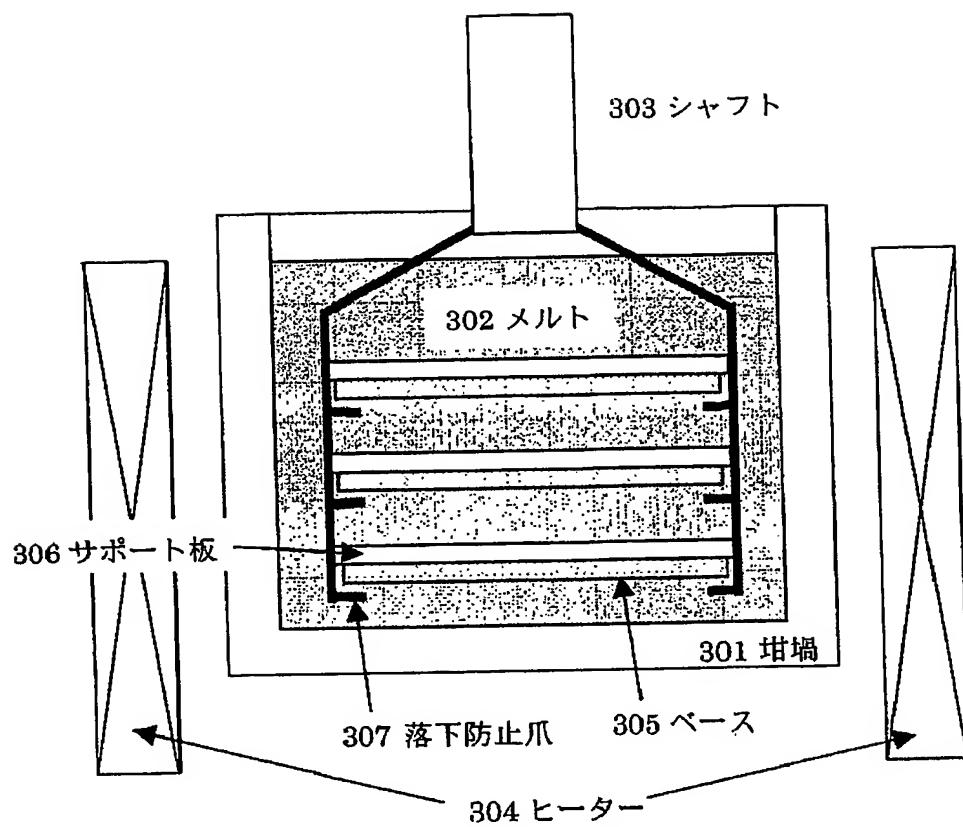
【図3】



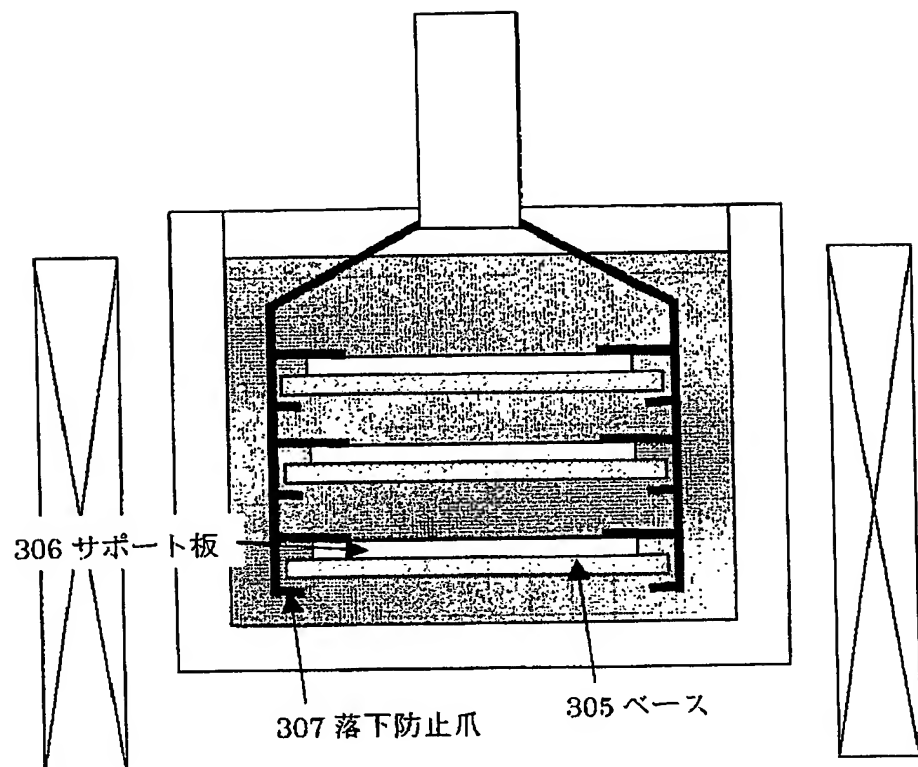
【図 4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低純度シリコンを主要な原料とし、従来の多結晶シリコン基板よりはるかに低コスト化が可能ながら、太陽電池を作り込んだ場合に従来の多結晶シリコン基板並の変換効率を得ることが可能な太陽電池用の基板の提供すること。

【解決手段】 金属級シリコンを熔融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、前記多結晶シリコンインゴットとして、金属級シリコンにBを $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる量だけ添加して調製された融液を一方向凝固して作製したものをを用いたことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板。これにより、導電型や抵抗率が太陽電池製造に適した多結晶シリコン基板が容易に得られる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 2 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社